

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 29/772

H01L 21/335 H01L 51/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02129458.5

[43] 公开日 2003 年 2 月 19 日

[11] 公开号 CN 1398004A

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02129458.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 阎东航 王军 张坚

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称 含有有机半导体的夹心型场效应晶体管及制作方法

[57] 摘要

一种含有有机半导体的夹心型场效应晶体管，包括衬底(1)，在衬底(1)上形成栅电极(2)，栅绝缘层(3)形成在衬底(1)和栅电极(2)上，其特征在于有源层(4)形成在栅绝缘层(3)上，并露出部分绝缘层(3)，源/漏电极(5)形成在部分有源层(4)和部分栅绝缘层(3)上，有源层(6)形成在露出的栅绝缘层(3)、有源层(4)、源电极和漏电极栅(5)上。本发明充分发挥有机半导体低温加工的优点，采用两种或两种以上材料共同构成有源半导体层，增强有源层与源和漏电极有效接触，降低器件的阈值电压，并且半导体和源漏电极能够与绝缘层牢固连接。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种含有有机半导体的夹心型场效应晶体管，包括衬底（1），在衬底（1）上形成栅电极（2），栅绝缘层（3）形成在衬底（1）和栅电极（2）上，其特征在于有源层（4）形成在栅绝缘层（3）上，并露出部分绝缘层（3），源/漏电极（5）形成在部分有源层（4）和部分栅绝缘层（3）上，有源层（6）形成在露出的栅绝缘层（3）、有源层（4）、源电极和漏电极栅（5）上。

2. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有源层（4）是具有空洞的半导体材料。

3. 按权利要求 2 所述场效应晶体管，其特征在于所述的半导体材料是有机半导体材料或有机/无机杂化材料。

4. 按权利要求 3 所述场效应晶体管，其特征在于所述的有机半导体材料是两种或两种以上分子构成的混合、共晶或层状复合的固态材料。

5. 按权利要求 4 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有机半导体材料的载流子迁移率在  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上。

6. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有源层（4）和（6）的半导体材料是相同的。

7. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有源层（4）和（6）的半导体材料是不相同的。

8. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有源层（4）和（6）的半导体材料是共晶的。

9. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于所述的有源层（4）和（6）分别由 CuPc、NiPc、ZnPc、H<sub>2</sub>Pc、TiOPc、VOPc、F<sub>16</sub>CuPc、

$F_{16}ZnPc$  和 Pentacene 之一或至少两种材料构成。

10. 按权利要求 1 所述的场效应晶体管，其特征在于，有源层 (4) 是  $CuPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $H_2Pc$ 、 $F_{16}CuPc$ 、 $F_{16}ZnPc$  和 Pentacene 其中的一种或至少两种材料构成，有源层 (6) 是双酞箐金属、 $H_2Nc$ 、 $CoNc$ 、 $CuNc$ 、 $ZnNc$  和  $NiNc$  中的---种或至少两种材料构成。

11. 按权利要求 10 所述的场效应晶体管，其特征在于，双酞箐金属为  $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Y$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Sn$ 。

12. 一种含有有机半导体的夹心型场效应晶体管的制作方法，包括步骤：

- a. 在衬底上形成导电材料，并采用光刻方法形成栅电极；
- b. 在衬底和栅电极上形成绝缘层；
- c. 在绝缘层上气相沉积半导体层，并留有部分绝缘层裸露；
- d. 在裸露的绝缘层和半导体层上形成导电材料，并采用光刻方法或剥离方法形成源电极和漏电极；
- e. 在源电极、漏电极、裸露半导体层和裸露的绝缘层上气相沉积或旋涂半导体层。

## 含有有机半导体的夹心型场效应晶体管及制作方法

## 技术领域

本发明涉及场效应晶体管(FET)及其制作方法，特别涉及含有有机半导体的夹心源电极和漏电极结构的场效应晶体管及其制作方法(下称为夹心型场效应晶体管)。

## 背景技术

近年来，有关有机半导体材料的研究异常活跃。有机场效应晶体管的性能已经超过非晶硅薄膜晶体管(a-Si:H TFT)的水平。特别是一些有机小分子齐聚物(如 Pentacene、Tetracene 等)的室温载流子迁移率已经超过 1(平方厘米每伏每秒)。因此，有机场效应晶体管在柔性集成电路和有源矩阵显示等方面具有实际应用的潜力。有机场效应晶体管一般采用底电极几何构型和顶电极几何构型两种器件结构来实现，国际专利 WO99/40631 还公布了直立几何构型的器件结构，图 1 给出现有技术来实现场效应晶体管三种几何构型的例子，其中 1 是衬底，2 是栅电极，3 是绝缘层、4 是有源层，5 是源和漏电极。底电极构型器件和直立构型器件具有容易集成加工的优点，但是，后制备的有机半导体与源和漏电极的有效接触困难，使这两种构型器件的性能比顶电极构型器件性能低。由于有机半导体材料一般对在无机半导体器件的加工中常用的一些化学溶剂敏感，采用常规的无机半导体器件加工工艺来加工顶电极构型器件也因此受到限制。

现有有机半导体一般是同一分子材料作为场效应晶体管的有源层。美国专利 US5629530 公布了电子给体和受体有机分子共同构成

场效应晶体管的有源层，由于该类半导体是利用 P 型和 N 型掺杂导电的原理，所以其场效应晶体管器件的开关电流比和迁移率性质都很低。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种场效应晶体管器件，使有源半导体层与源和漏电极形成有效接触，并且容易集成加工。

本发明的另一目的是提供一种制作场效应晶体管的方法。

为实现上述目的，根据本发明的一方面，场效应晶体管包括衬底 1，在衬底 1 上形成栅电极 2，栅绝缘层 3 形成在衬底 1 和栅电极 2 上，其特征在于有源层 4 形成在栅绝缘层 3 上，并露出部分绝缘层 3，源/漏电极 5 形成在部分有源层 4 和部分栅绝缘层 3 上，有源层 6 形成在露出的栅绝缘层 3、有源层 4、源电极和漏电极 5 上。

根据本发明的另一方面，场效应晶体管的制作方法包括步骤：

- a. 在衬底上形成导电材料，并采用光刻方法形成栅电极；
- b. 在衬底和栅电极上形成绝缘层；
- c. 在绝缘层上气相沉积半导体层，并留有部分绝缘层裸露；
- d. 在裸露的绝缘层和半导体层上形成导电材料，并采用光刻方法或剥离方法形成源电极和漏电极；
- e. 在源电极、漏电极、裸露半导体层和裸露的绝缘层上气相沉积或旋涂半导体层。

本发明充分发挥有机半导体低温加工的优点，采用两种或两种以上材料共同构成有源半导体层，增强有源层和源漏电极的有效接触，降低器件的阈值电压，并且半导体和源漏电极能够与绝缘层紧密连接。

### 附图说明

图 1a 是现有技术的顶电极构型场效应晶体管实例。

图 1b 是现有技术的底电极构型场效应晶体管实例。

图 1c 是现有技术的立式构型场效应晶体管实例。

图 2 是本发明夹心型场效应晶体管的实施例结构。

图 3 是本发明夹心型场效应晶体管的实施过程。

图 4 是本发明夹心型场效应晶体管实施例 1 中有源层采用不完整  
酞箐铜层、酞箐铜与酞箐铜复合层、酞箐镍与酞箐镍复合层、酞箐铜  
与酞箐镍复合层的输出特性曲线。

图 5a 是本发明夹心型场效应晶体管实施例 2 中有源层采用酞箐  
铜与酞箐铜复合层和酞箐铜与酞箐钕复合层以及酞箐钕单层器件的输  
出特性曲线。

图 5b 是本发明夹心型场效应晶体管实施例 2 中有源层采用酞箐  
铜与酞箐铜复合层和酞箐铜与酞箐钕复合层的转移特性曲线。

图 6 是本发明酞箐铜与酞箐镍共晶的有机半导体作为有源层的顶  
电极构型器件的输出特性曲线。

#### 具体实施方式

下面结合附图描述本发明。图 2 是本发明夹心几何结构的场效应  
晶体管的结构，将导电材料层设置于衬底 1 上构成栅电极 2，绝缘材料  
设置于衬底和栅电极上构成栅绝缘层 3，具有空洞的半导体材料设  
置于栅绝缘层上构成部分有源层 4，导电材料设置于具有空洞的半导  
体层和栅绝缘层上构成源和漏电极 5，另外部分的半导体材料 6 设置  
于栅绝缘层、半导体层、源电极和漏电极栅上与具有空洞的半导体构  
成有源层。

在本发明实施例中，一种有源半导体是采用现有 P 型半导体 CuPc  
和 NiPc 的共晶和层状复合构成。在器件中该有源半导体与其中单一

材料比较，开关电流比没有显著损失，而阈值电压有显著降低，载流子迁移率性质有显著提高。其原理是几种材料混合、共晶和层状复合构成的半导体与源和漏电极的表面接触比单一材料与源和漏电极的表面接触得到显著改善。

在本发明实施例中，一种有源半导体是采用现有 P 型半导体 CuPc 和电阻性材料 NdPc<sub>2</sub> 的层状复合构成。在器件中该有源半导体与其中单一材料比较，开关电流比和载流子迁移率有显著提高，阈值电压有显著降低。其原理是两种分子层状复合构成的半导体与源和漏电极的表面接触比 CuPc 与源和漏电极的表面接触好，同时 NdPc<sub>2</sub> 增强了 CuPc 的场效应传输性质。

酞箐铜与酞箐镍共晶场效应晶体管输出特性曲线也见图 6，在 V<sub>G</sub> 为-30V 时其饱和区的空穴载流子迁移率为 0.04cm<sup>2</sup>/V.s，开关电流比为 4×10<sup>5</sup>，在 V<sub>G</sub> 为-30V 时的阈值电压为-8V。

本发明的有机半导体，是由单一分子材料表现出半导体或导体性质的多种分子材料混合、共晶和层状复合构成，其场效应晶体管器件的性质(迁移率、阈值电压和开关电流比)与单一材料的器件比较得到显著改善。

下面通过实施例进一步描述本发明，实施例所用步骤显示在图 3 中。

#### 实施例 1：

实验所用酞箐铜(CuPc)、酞箐锌(ZnPc)、酞箐镍(NiPc)、酞箐钴(CoPc)、自由酞箐(H<sub>2</sub>Pc)、酞箐氧钛(TiOPc)、酞箐氧钒(VOPc)和并五苯(Pentacene)是商业产品，经过升华纯化后使用。

在 7059 玻璃衬底或柔性塑料衬底 1 上用射频磁控溅射方法镀上一层金属 Ta 膜，厚度约 200 纳米，并光刻成栅极形状 2；在栅极上用

直流磁控溅射方法反应溅射一层  $Ta_2O_5$  作为栅绝缘层 3, 厚度约 100 纳米; 然后采用分子气相沉积方法制备酞箐铜的有源层 4, 厚度约 20 纳米; 接着制作 Au 的源电极和漏电极 5, 厚度约 50 纳米; 最后, 分子气相沉积一层约 30 纳米有源层 6, 是酞箐铜、酞箐锌、酞箐镍、酞箐钴、自由酞箐、酞箐氧钛、酞箐氧钒和并五苯中的一种。

没有沉积有源层 6 的器件和酞箐铜的夹心型场效应晶体管在  $V_G$  为-30V 时的输出特性曲线见图 4, 没有表现出明显场效应现象。

酞箐铜和酞箐铜夹心型场效应晶体管在  $V_G$  为-30V 时的输出特性曲线见图 4, 其饱和区的空穴载流子迁移率为  $0.01\text{cm}^2/\text{V.s}$ , 阈值电压为-18V, 开关电流比为  $4 \times 10^4$ 。

酞箐镍与酞箐镍夹心型场效应晶体管在  $V_G$  为-30V 时输出特性曲线也见图 4, 其饱和区的空穴载流子迁移率为  $0.005\text{cm}^2/\text{V.s}$ , 开关电流比为  $4 \times 10^4$ , 在  $V_G$  为-30V 时的阈值电压为-16V。

酞箐铜与酞箐镍夹心型场效应晶体管在  $V_G$  为-30V 时输出特性曲线也见图 4, 其饱和区的空穴载流子迁移率为  $0.01\text{cm}^2/\text{V.s}$ , 开关电流比为  $4 \times 10^5$ , 在  $V_G$  为-30V 时的阈值电压为-13.5V。

酞箐铜与酞箐镍夹心场效应晶体管的性质与酞箐铜夹心型场效应晶体管和酞箐镍夹心型场效应晶体管的性质相比较, 开关电流比没有明显变化, 阈值电压明显降低。表 1 列出已有的有机半导体夹心型场效应晶体管的性质, 其中迁移率和阈值电压是  $V_G$  为-30V 时的性质。

表 1

半导体 4	半导体 6	空穴迁移率 $\text{cm}^2/\text{V.s}$	阈值电压 -V
酞箐铜	酞箐铜(CuPc)	0.01	18
酞箐镍	酞箐镍(NiPc)	0.005	16
酞箐铜	酞箐镍(NiPc)	0.01	13.5

酞箐铜/酞箐镍(共晶)	0.04	8
酞箐铜	酞箐锌(ZnPc)	0.006
酞箐铜	酞箐钴(CoPc)	0.003
酞箐铜	自由酞箐(H <sub>2</sub> Pc)	0.007
酞箐铜	酞箐氧钛(TiOPc)	0.009
酞箐铜	酞箐氧钒(VOPc)	0.01
酞箐铜	并五苯(Pentacene)	0.01

### 实施例 2:

实验所用双酞箐金属(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Zr, Hf, Sn)、自由萘酞箐、萘酞箐钴、萘酞箐铜、萘酞箐锌和萘酞箐镍是采用文献[(1) J. Jiang, R. C. W. Liu, T. C. W. Mack, T. D. W. Chan, D. K. P. Ng, *Polyhedron*, 1997, 16, 515; (2) W. Liu, J. Jiang, D. Du, D. P. Arnold, *Aust. J. Chem.*, 2000, 53, 131; (3) R. Polley, M. Hanack, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 8278; (4) M. hanack, R. Polley, S. Knecht, U. Schlick, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 3621; (5) M. L. Kaplan, A. J. Lovinger, W. D. Reents, jun, P. H. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 112, 345.]方法合成，并升华纯化后使用。

在 7059 玻璃衬底或柔性塑料衬底 1 上用射频磁控溅射方法镀上一层金属 Ta 膜，厚度约 200 纳米，并光刻成栅极形状 2；在栅极上用直流磁控溅射方法反应溅射一层 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为栅绝缘层 3，厚度约 100 纳米；然后采用分子气相沉积方法制备酞箐铜的有源层 4，厚度约 20 纳米；接着采用光刻技术制作 Au 的源电极和漏电极 5，厚度约 50 纳米；最后，分子气相沉积一层约 30 纳米有源层 6，是双酞箐金属(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Zr, Hf, Sn)、自由萘酞箐、萘酞箐钴、萘酞箐铜、萘酞箐锌和萘酞箐镍中的一种。

酞箐钕顶电极场效应晶体管和酞箐铜与酞箐钕夹心型场效应晶体

管转移特性曲线见图 5, 铟箐钕顶电极场效应晶体管没有表现出场效应现象, 夹心型场效应晶体管表现出稳定的场效应现象, 其  $V_G$  为-30V 时饱和区的空穴载流子迁移率为  $0.5 \text{cm}^2/\text{V.s}$ ,  $V_G$  为-30V 时的阈值电压为-12V。表 2 列出含新型有机半导体的夹心型场效应晶体管性质, 其中迁移率是  $V_G$  为-30V 时的性质。

表 2

半导体 4	半导体 6	空穴迁移率 $\text{cm}^2/\text{V.s}$
酞箐铜	双酞箐镧( $\text{La P}_{\text{C}_2}$ )	0.02
酞箐铜	双酞箐铈( $\text{Ce P}_{\text{C}_2}$ )	0.017
酞箐铜	双酞箐镨( $\text{Pr P}_{\text{C}_2}$ )	0.025
酞箐铜	双酞箐钕( $\text{Nd P}_{\text{C}_2}$ )	0.015
酞箐铜	双酞箐钐( $\text{Sm P}_{\text{C}_2}$ )	0.01
酞箐铜	双酞箐铕( $\text{Eu P}_{\text{C}_2}$ )	0.03
酞箐铜	双酞箐钆( $\text{Gd P}_{\text{C}_2}$ )	0.025
酞箐铜	双酞箐铽( $\text{Tb P}_{\text{C}_2}$ )	0.009
酞箐铜	双酞箐镝( $\text{Dy P}_{\text{C}_2}$ )	0.02
酞箐铜	双酞箐钬( $\text{Ho P}_{\text{C}_2}$ )	0.01
酞箐铜	双酞箐铒( $\text{Er P}_{\text{C}_2}$ )	0.05
酞箐铜	双酞箐铥( $\text{Tm P}_{\text{C}_2}$ )	0.03
酞箐铜	双酞箐镱( $\text{Yb P}_{\text{C}_2}$ )	0.03
酞箐铜	双酞箐镥( $\text{Lu P}_{\text{C}_2}$ )	0.07
酞箐铜	双酞箐钇( $\text{Y P}_{\text{C}_2}$ )	0.05
酞箐铜	双酞箐锆( $\text{Zr P}_{\text{C}_2}$ )	0.06
酞箐铜	双酞箐铪( $\text{Hf P}_{\text{C}_2}$ )	0.02
酞箐铜	双酞箐锡( $\text{Sn P}_{\text{C}_2}$ )	0.007
酞箐铜	自由萘酞箐( $\text{H}_2\text{Nc}$ )	0.01
酞箐铜	萘酞箐钴( $\text{CoNc}$ )	0.08
酞箐铜	萘酞箐铜( $\text{CuNc}$ )	0.02
酞箐铜	萘酞箐锌( $\text{ZnNc}$ )	0.05
酞箐铜	萘酞箐镍( $\text{NiNc}$ )	0.02

实施例 3:

实验所用氟代酞箐铜和氟代酞箐锌是商业产品，经过升华纯化后使用。

在 7059 玻璃衬底或柔性塑料衬底 1 上用射频磁控溅射方法镀上一层金属 Ta 膜，厚度约 200 纳米，并光刻成栅极形状 2；在栅极上用直流磁控溅射方法反应溅射一层  $Ta_2O_5$  作为栅绝缘层 3，厚度约 100 纳米；然后采用分子气相沉积方法制备氟代酞箐铜的有源层 4，厚度约 20 纳米；接着采用光刻技术制作 Au 的源电极和漏电极 5，厚度约 50 纳米；最后，分子气相沉积一层约 30 纳米氟代酞箐铜的有源层 6。夹心场效应器件的饱和区的电子迁移率为  $0.02\text{cm}^2/\text{V.s}$ 。氟代酞箐铜与氟代酞箐锌夹心型场效应晶体管的饱和区的电子迁移率为  $0.016\text{cm}^2/\text{V.s}$ 。

本发明不限于上述各个实施例。一般来说，本专利所公开的夹心型场效应晶体管可以加工形成二维和三维的集成器件中的元件。这些集成器件可能应用在柔性集成电路、有源矩阵显示等方面。使用基于本发明的场效应晶体管元件可以低温加工。加工本发明的双极型场效应晶体管不限于传统的光刻工艺，也可以采用打印、印刷等加工方法。

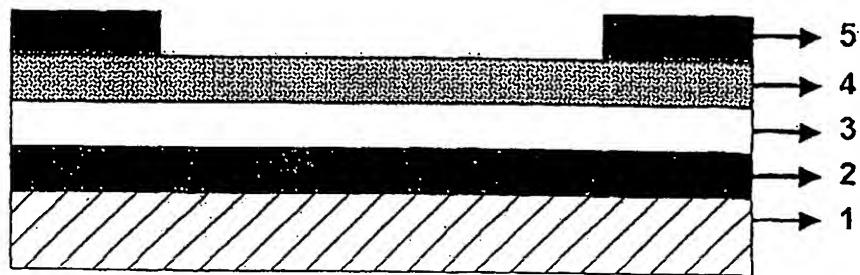


图 1a

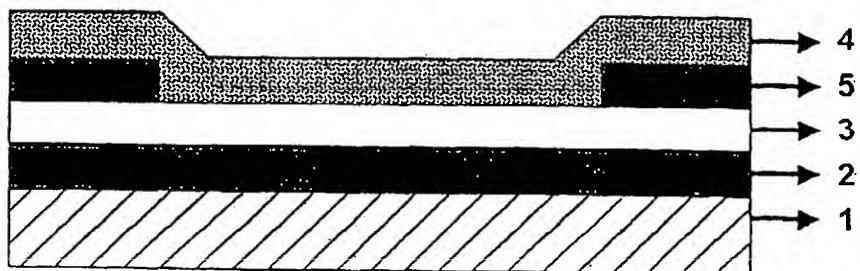


图 1b

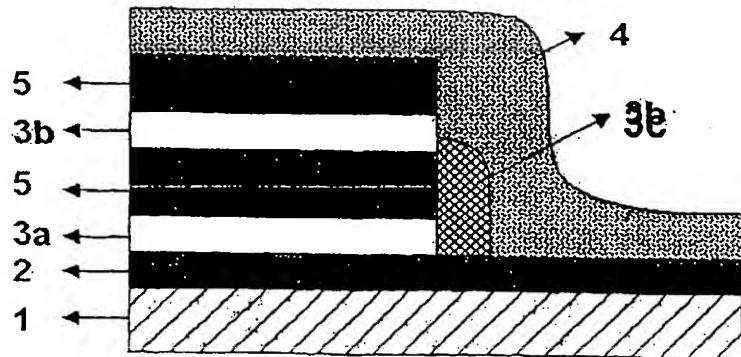


图 1c

图 1

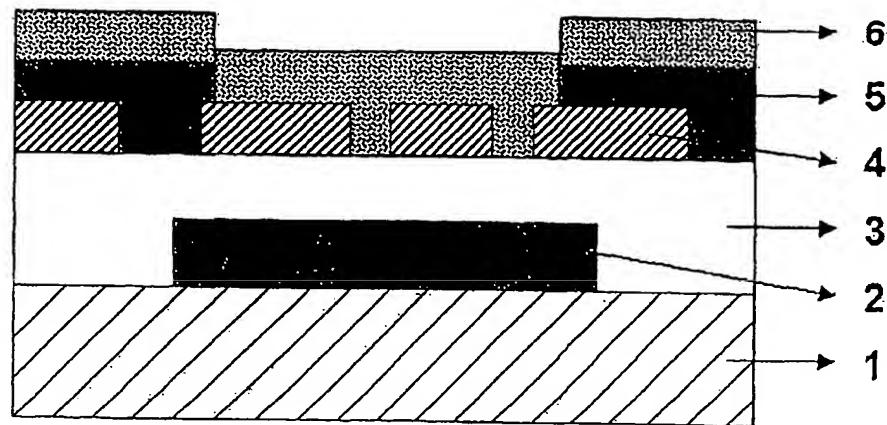


图 2

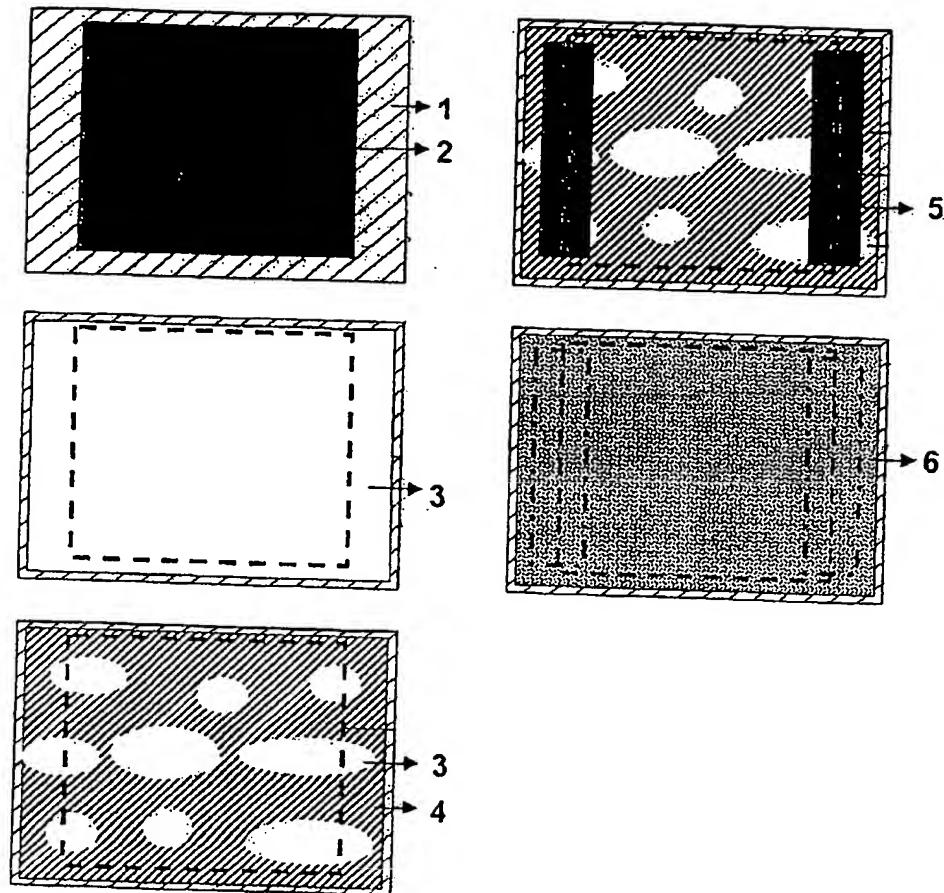


图 3

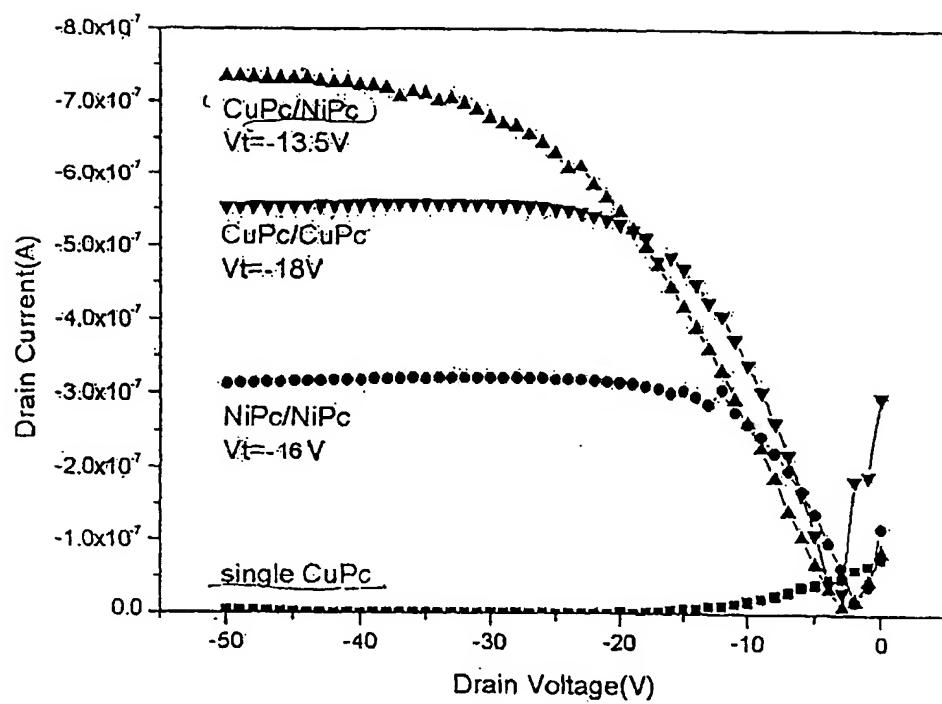


图 4

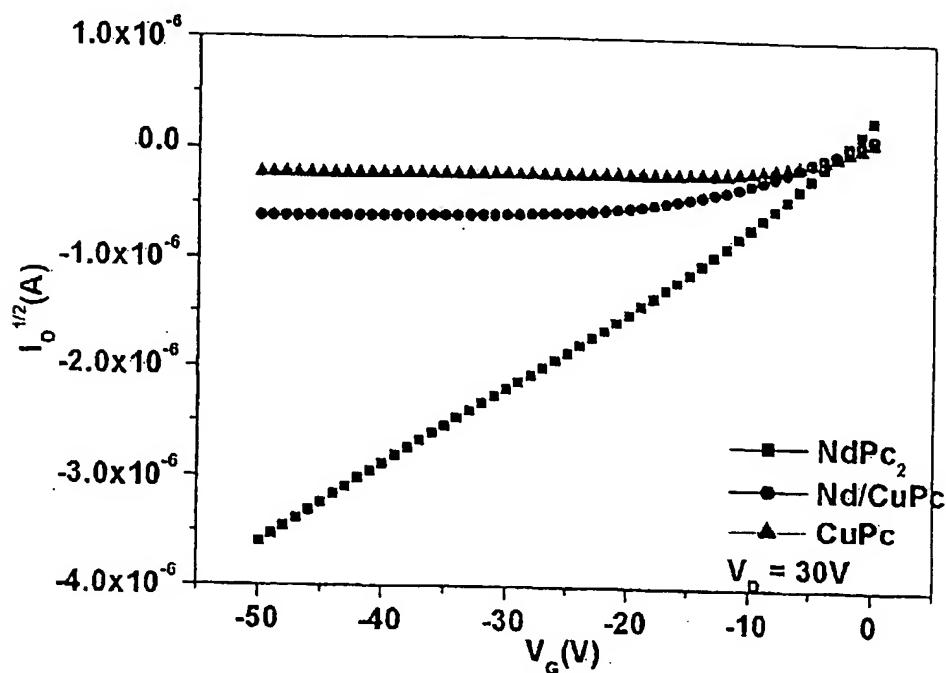


图 5a

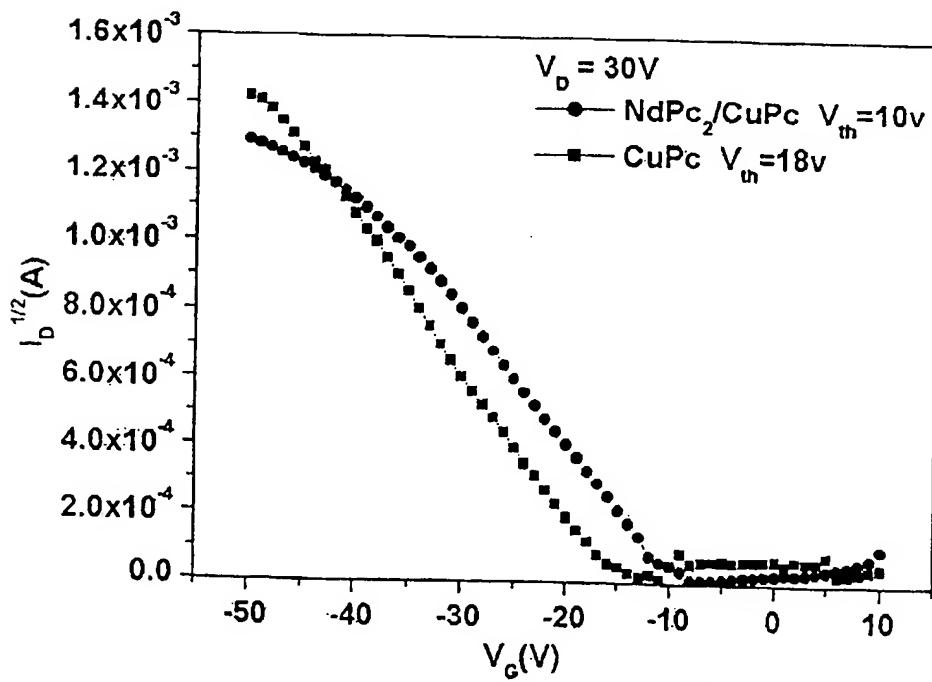


图 5b

图 5

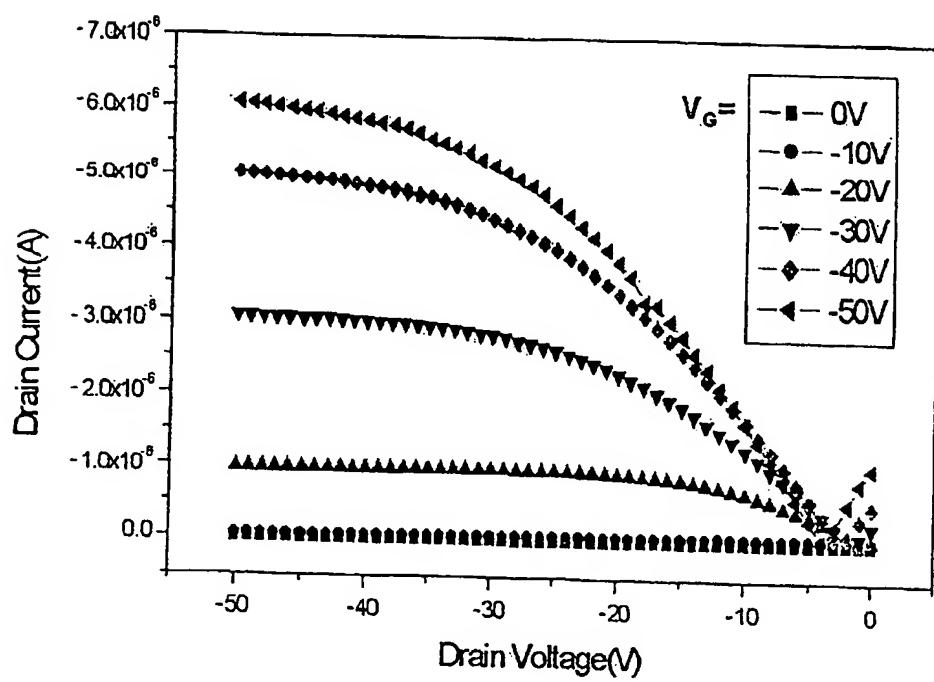


图 6